O anhydrozwiązkach.

Przez

STEFANA NIEMENTOWSKIEGO

docenta lwowskiej Szkoły politechnicznej.

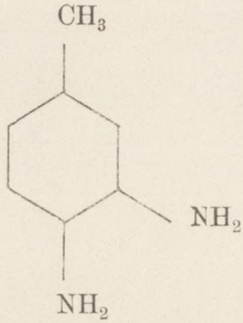
Rzecz przedstawiona na posiedzeniu z 20 Kwietnia 1891; referent czł. Olszewski.

Niniejsza rozprawka jest dalszym ciągiem prac moich nad anhydrozwiązkami, ogłoszonych w Rozprawach Akademii w latach 1886 i 1888.

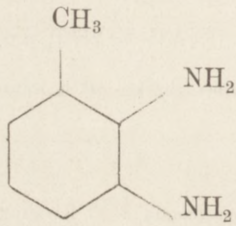
Zajmowała mię wówczas budowa tych ciał, a mianowicie rozchodziło mi się przedewszystkiem o wykazanie, w jaki sposób wydziela się woda z monoacetylo - o - diaminu przy kondensacyi na anhydrozasadę.

W ostatniej pracy mojej wykazałem na m - nitro - p - metylacettoluidzie i na m- nitro- p - etylacettoluidzie, że atom tlenu grupy acetylowej tworzy z dwoma atomami wodu sąsiedniej grupy amidowej drobinę wody; — rozszerzenie wykrytego prawidła na anhydrozwiązki wolne od rodni wyskokowych, zajmuje mię jeszcze obecnie i będzie przedmiotem najbliższej mojej rozprawy; w niniejszej zaś rozprawce zamierzam opisać kilka związków z grupy anhydrozasad, zawierających brom w swym składzie, a wykrytych przy sposobności doświadczeń przedsięwziętych z jednej strony w celu syntetycznego otrzymania oxyanhydrozwiązków — z drugiej zaś strony przy pracy nad wydzieleniem izomerycznych anhydrozasad, wyprowadzanych od jednego i tego samego o - diaminu.

Pierwsze z tych ciał są pochodnemi etenyltoluylendiaminu Hobreckera, wyprowadzanego od m - p - toluylendiaminu

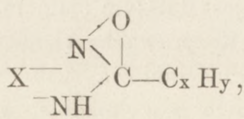


drugie zaś są pochodnemi etenyltoluylendiaminu dotychczas w literaturze nieopisanego — odpowiadającego o - m - toluylendiaminowi



Dażenie tych prac dawniej już zaznaczyłem.

Sądziłem, że od anhydrozwiązków działaniem bromu, a następnie wodnika potasowego, dojdę do oxyanhydrozwiązków



których pierwszego przedstawiciela wykryłem w wytworze redukcyi m - nitro p - metylacettoluidu i pod nazwą oxymetyletenyldiamidotoluolu przed trzema laty opisałem.

Na myśl tę naprowadziło mię opisane przez Ladenburga [1]) zachowanie się metenyldiortotolylamidinu, który daje z bromem w rozczynie dwusiarczku węgla produkt przyłączenia dwu atomów bromu, dla którego Ladenburg przyjmuje budowę

$$CH\,Br<\begin{matrix}(2)\,N\,.\,Br\,.\,C_6\,H_4\,.\,(1)\,CH_3\\(2)\quad NH\,.\,C_6\,H_4\,.\,(1)\,CH_3.\end{matrix}$$

[1]) A. Ladenburg. *Ber. d. deut. chem. Ges.* X. 1130 i 1260.

Reakcyja ta jest prawdopodobnie zupełnie ogólną — przy analogicznym metenyldimetatolylamidinie otrzymałem także ciało zawierające w drobinie dwa atomy bromu.

Takiego samego wypadku należało się spodziewać przy anhydrozwiązkach, zawierających podobnie jak amidiny atom azotu związany podwójnie z jednym atomem węgla. Doświadczenia przedsięwzięte pod tym względem z najłatwiej przystępną anhydrozasadą, etenyldiamidotoluolem Hobreckera, potwierdziły zupełnie to przypuszczenie. Działając nań w rozczynie dwusiarczku węgla takim samym rozczynem bromu, otrzymałem żółty, szlamowaty, w dwusiarczku węgla prawie zupełnie nierozpuszczalny osad, który po przekrystalizowaniu się z kwasu octowego lodowego, rozłożyłem wodnikiem potasowym. Biały wytwór działania dwukrotnie przekrystalizowany z wodnistego wyskoku, posiadał wszelkie znamiona chemicznej jednostki i własności podane już poprzednio w pracy mojej o anhydrozwiązkach w XVIII tomie Rozpraw i Sprawozdań Wydz. matem.-przyrodn. Akademii Umiejętności str. 118.

Przy rozbiorach dał on mi następujące liczby:

I. 0.2248 gr. istoty osuszonej na powietrzu dały 0.4648 gr. bezwodnika węglowego i 0.1637 gr. wody.

II. 0.1509 gr. istoty osuszonej na powietrzu dały przy 18^0 C. i 721 mm. ciśnienia barometrycznego 17.8 cm. sześć. azotu

III. 0.3388 gr. istoty osuszonej na powietrzu straciły w suszarce w 100^0 C. 0.0460 gr. wody.

IV. 0.2754 gr. istoty osuszonej w 100^0 C. dały 0.6837 gr. bezwodnika węglowego i 0.1860 gr. wody.

Z tych danych obliczam w procentach dla

	I.	II.	III.	IV.
wody krystalicznej . .	—	—	13.54%	—
węgla	56.39%	—	—	67.70%
wodu	8.09%	—	—	7.50%
azotu	—	12.97%	—	—

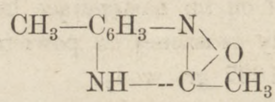
Teoretycznie oblicza się dla oxyetenyldiamidotoluolu zawierającego $1^1/_2$ drobiny wody krystalizacyjnej lub bezwodnego, następujące dane:

$$\begin{array}{l} CH_3-C_6H_3-N\diagdown \\ \;\;|\qquad\qquad |\;\rangle O \\ NH---C-CH_3 \end{array} + 1^1/_2 aq; \qquad\qquad \begin{array}{l} CH_3-C_6H_3-N\diagdown \\ \;\;|\qquad\qquad |\;\rangle O \\ NH---C-CH_3 \end{array}$$

Utrata $1^1/_2$ drob. aq.		14.28%			
C_9	—108	57.14 „	C_9	. . 108 . . .	66.66%
H_{13}	— 13	6.88 „	H_{10}	. . 10 . . .	6.17 „
N_2	— 28	14.81 „	N_2	. . 28 . . .	17.28 „
$O_{2 \cdot 5}$	— 40	21.16 „	O	. . 16 . . .	9.87 „
	189	99.99 „		162 . . .	99.98 „

Ponieważ wypadki otrzymane przy rozbiorach odstępują znacznie od liczb, które się oblicza dla oxyetenyldiamidotoluolu, przeto na razie przed trzema laty rozbiorów tych w pracy mojej wcale nie podałem, zachowując to sobie do chwili, gdy otrzymam znaczniejsze ilości materyi w 156^0 C. topniejącej, aby ją ponownie zanalizować. Tymczasem nieprzewidziane trudności stanęły zamiarowi temu na przeszkodzie. Przedsięwziąłem kilkanaście doświadczeń w celu odpowiedniego zbromowania etenyldiamidotoluolu i następnego usunięcia zeń bromu, lecz niestety dotychczas zawsze bez uzyskania związku, któryby z owym dawniej rozbieranym był identycznym — i gdyby nie zapiski i to, że mała ilość owej istoty pozostała mi w zbiorze preparatów, zwątpiłbym, żem ją kiedykolwiek miał w ręku!

W roku zeszłym p. Zygmunt Bankiewicz, który zrazu pracował razem ze mną nad produktami redukcyi dinitro-p-acettoluidu, wykrył przy redukcyi m-nitro-p-acettoluidu wyskokowym siarczkiem amonu, ciało składu $C_9H_{10}N_2O$, które poczytuje za oxyetenyldiamidotoluol o budowie



opniejące jednak z rozkładem w 232 — 234^0 C., a z silnego wyskoku krystalizuje się w bezbarwnych tabliczkach, podobnych do chlorku platynowo-sodowego. Własności, które to ciało posiada, usprawiedliwiają zupełnie zaliczenie go do grupy oxyanhydrozwiązków: przy dziesięciogodzinnem gotowaniu z kwasem solnym pozostało niezmienione, tak samo przy gotowaniu z cyną i zgęszczonym kwasem solnym, jako też z alkaliami. Ogrzane do 270^0 z kilkakrotną ilością pyłku cynkowego, daje etenyldiamidotoluol Hobreckera. Odpowiada ono tedy w tych wszystkich reakcyjach opisanemu przezemnie oxymetyletenyldiamidotoluolowi.

Jedynym argumentem, któryby przemawiał przeciw budowie przyjętej przez Bankiewicza, mógłby być zbyt wysoki punkt topliwości. Oxymetyletenyldiamidotoluol topnieje w 163^0 C. a różni się od oxyetenyl. diamidotoluolu topniejącego w 232 — 234^0 C. zawartością jednej grupy metylowej, — różnica 70^0 C. i to na korzyść ciała o grupę metylową uboższego. Lecz jestto zbyt słaba podstawa, niewystarczająca na razie przynajmniej do obalenia z innych względów odpowiedniego wzoru budowy oxyetenyldiamidotoluolu.

W jakiż sposób pogodzić tedy wypadki otrzymane przezemnie przy rozkładzie dwubromoetenyldiamidotoluolu wodnikiem potasowym z pracą Bankiewicza? Zdaje mi się, że pod tym względem nie będziemy mieli trudności.

Działanie wodnika potasowego na dwubromoetenyldiamidotoluol budowy

$$\begin{array}{l} CH_3-C_6H_3-N\,Br \\ \qquad\quad | \qquad\;\; | \\ \qquad NH-\!\!-C\,Br-CH_3 \end{array}$$

może być bardzo rozmaite. Prócz podanego już dawniej dla reakcyi tej równania:

$$\begin{array}{l} CH_3.C_6H_3-N\,Br \\ \quad | \qquad\quad | \\ \quad NH-\!\!-C\,Br-CH_3 \end{array} + 2KOH = 2KBr + H_2O + \begin{array}{l} CH_3-C_6H_3-N \\ \qquad | \qquad\quad | \rangle O \\ \qquad NH-\!\!-C-CH_3 \end{array}$$

niewyłączonem, a nawet owszem jest dość prawdopodobnem, że przebieg działania występuje w dwóch momentach; w pierwszym jeden atom bromu występuje z atomem wodu grupy imidowej NH, tworząc w rdzeniu anhydrowem bromowany etenyldiamidotoluol

$$CH_3.C_6H_3<^{NBr}_{NH}>C\,Br-CH_3 + KOH = K\,Br + H_2O +$$

$$+ CH_3.C_6H_3\langle^{N}_{N}\rangle C\,Br-CH_3,$$

w następnym wodnik potasowy podstawia ten atom bromu grupą hydroxylową, dając w ten sposób oxyzwiązek, któryby był fenolem etenyldiamidotoluolu:

$$CH_3.C_6H_3\langle^{N}_{N}\rangle C.Br-CH_3 + KOH =$$

$$= K\,Br + CH_3.C_6H_3\langle^{N}_{N}\rangle C(OH).CH_3.$$

W rzeczy samej przy wszystkich późniejszych rozkładach dwubromoetenyldiamidotoluolu otrzymywałem zawsze jeden i ten sam w 216^0 C. topniejący monobrometenyldiamidotoluol, który może być właśnie owym pośrednim produktem rozkładu, budowy:

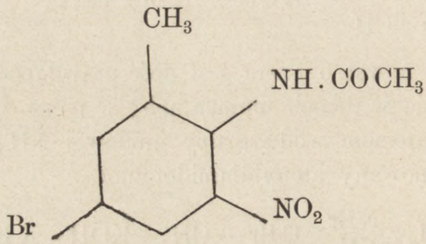
$$CH_3-C_6H_3\langle^{N}_{N}\rangle C\,Br-CH_3,$$

ciało to jednak nie daje się przeprowadzić przez gotowanie z wodnistym lub wyskokowym wodnikiem potasowym pod zwykłem ciśnieniem, w oxyetenyldiamidotoluolu.

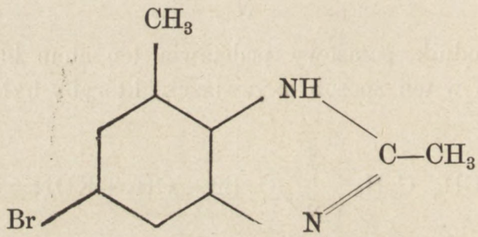
Być może, że ciało to raz z rozczynu wydzielone, jest trwalsze na działanie alkaliów aniżeli w chwili powstawania; dalsze doświadczenia wyko-

nane pod tym względem, powinnyby tę kwestyję jako też budowę jego stanowczo wyjaśnić.

Ażeby otrzymać etenyldiamidotoluol izomeryczny z etenyldiamidotoluolem Hobreckera, obrałem drogę podobną do tej, na której Hübner i Schüpphaus [1]) doszli do izomerycznego metenyldiamidotoluolu. Mianowicie bromowałem o-acettoluid, otrzymany przytem (a-) m-brom-o-acettoluid przeprowadziłem działaniem kwasu azotowego w m-brom-m-nitro-o-acettoluid

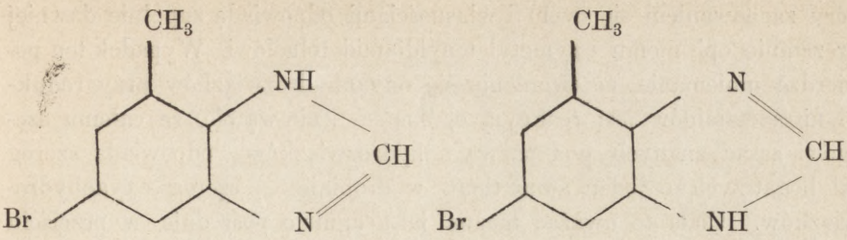


który działaniem cyny i kwasu solnego zamieniłem w anhydrozasadę budowy



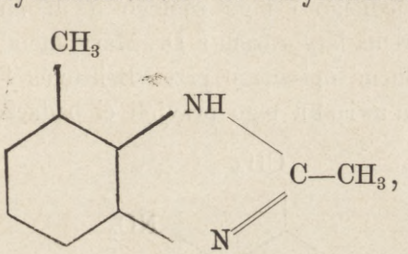
W tym ostatnim okresie postąpiłem odmiennie od Hübnera i Schüpphausa, — oni bowiem zmydlali m-brom-m-nitro o-acettoluid, otrzymaną bromowaną nitrotoluidinę redukowali na m-brom-o-m-diamidotoluol, a ten dopiero działaniem kwasu mrówkowego przeprowadzali w bromowaną anhydrozasadę. Droga obrana przezemnie nadaje się więcej do jasnego sformułowania budowy uzyskanej anhydrozasady. Opierając się na moich poprzednich pod tym względem badaniach, można przyjąć dla m-brom-etenyldiamidotoluolu powyżej podany wzór budowy; — podczas gdy przy m-brom-metenyldiamidotoluolu otrzymanym przez Hübnera i Schüpphausa, nie mamy żadnej wskazówki, który z dwóch możliwych wzorów

[1]) H. Hübner und R. Schüpphaus: *Ber. d. d. chem. Ges.* XVII, 775.

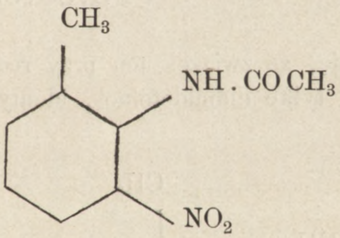


przypisać właściwie należy temu ciału.

Działaniem amalgamatu sodowego lub metalicznego sodu w rozczynach wyskokowych (w etylowym lub lepiej w amylowym) dochodzi się od m - brom - etenyldiamidotoluolu do etenyldiamidotoluolu budowy

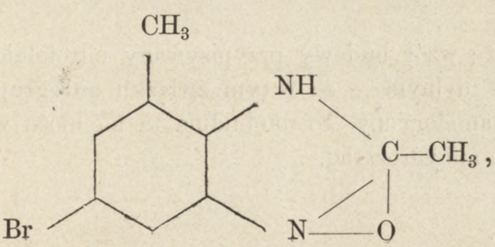


którego dokładne zbadanie i porównanie z anhydrozasadą powstającą przy redukcyi m - nitro - o - acettoluidu Lellmanna



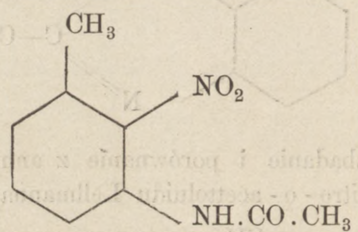
obecnie mnie zajmuje.

Zmieniwszy nieco warunki działania cyny i kwasu solnego na m - brom - m - nitro - o - acettoluid, udało mi się otrzymać odpowiednią oxyanhydrozasadę m - brom - oxyizoetenyldiamidotoluol, budowy

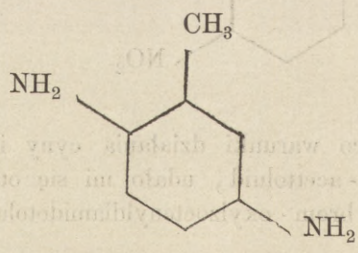


który zachowaniem się swem i własnościami odpowiada zupełnie dawniej przezemnie opisanemu oxymetyletenyldiamidotoluolowi. Wypadek ten potwierdza mniemanie, że tworzenie się oxyanhydrozwiązków przy redukcyi nitracetaminów jest reakcyją ogólną — i nie wątpię, że całemu szeregowi zasad znanych pod nazwą anhydrozwiązków, odpowiada szereg ciał bogatszych o jeden atom tlenu w drobinie — szereg oxyanhydrozwiązków. Ciała te uważać można jako ogniwo pośrednie w przejściu od acetylowanych o-diaminów do anhydrozasad, łącznik podobny do tego, jakim są azoxy-, azo- i hydrazozwiązki w przejściu od nitro- do amidozwiązków.

W celu otrzymania izomerycznych anhydrozwiązków wyprowadzających się od jednego i tego samego o-diaminu, przedsięwziąłem jeszcze przed czterema laty razem z Dr. Maryjanem Obrębskim doświadczenia nad pochodnemi opisanego przez Beilsteina i Kuhlberga o-nitro-m-acettoluidu. Dla związku tego przyjęli ci badacze wzór budowy:



Tymczasem okazało się, że związek ten przy redukcyi nie daje bynajmniej anhydrozasady, tylko diamidotoluol, identyczny z p-toluylendiaminem Nietzkiego



Wynika z tego, że wzór budowy przypisywany nitrotoluidinie Beilsteina i Kuhlberga, jest mylnym — że w tym związku nitrogrupa zajmuje położenie para- do amidogrupy. Nitrotoluidina ta nie może więc być użytą do otrzymywania anhydrozasad.

Otrzymywanie etenyldiamidotoluolu.

Zanim przystąpię do podania przebiegu działania bromu na etenyldiamidotoluol, muszę jeszcze opisać sposoby, które najbardziej się nadają do otrzymywania tego związku. Jakkolwiek bowiem etenyldiamidotoluol należy do ciał dość dawno znanych i już wielu chemików zajmowało się zbadaniem jego własności i zachowania się w obec rozmaitych czynników, to jednak i dziś jeszcze przygotowanie tego ciała w nieco większych ilościach nie należy do zadań zbyt łatwych. Przyczyną tego jest głównie ta okoliczność, że m - nitro - p - acettoluid ulega z wielką łatwością zmydleniu [1]). Już ten mały nadmiar kwasu solnego, który zazwyczaj bywa wprowadzanym do działania przy redukcyjach cyną i kwasem solnym, wystarcza w temperaturze wytworzonej uwalniającem się ciepłem reakcyi, do zmydlenia dość znacznej ilości m-nitro-p-acettoluidu. Powstała m - nitro - p - toluidyna zamieniona działaniem wodu na ortodiamidotoluol, staje się źródłem ciał barwnych, zazwyczaj natury smolistej, które później tylko z trudnością mogą być oddzielone od etenyldiamidotoluolu, związek ten zanieczyszczają i spodziewaną jego wydatność częstokroć sprowadzają do śmiesznie małych liczb. Dzieje się to szczególniej wtedy, gdy większe ilości m-nitro-p-acettoluidu odrazu w jednym naczyniu redukujemy. Trudno bowiem wówczas zapanować zupełnie nad przebiegiem reakcyi, która zrazu leniwo się zaczyna, lecz raz nawiązana, szczególniej w braku odpowiedniego oziębiania naczynia z zewnątrz, wzmaga się bardzo gwałtownie, doprowadza płyn do zawrzenia, sprawiając zmydlenie znaczniejszych ilości m-nitro-p-acettoluidu i zamianę tegoż na m-p-diamidotoluol. Gdy następnie wydzielimy cynę siarkowodem a przesącze będziemy podparowywać w otwartych miskach, to zauważymy zaraz tworzenie się silnie czerwonego barwika, który można wydzielić z kwaśnego płynu octanem sodowym w kłaczkach lub jako smolistą gęstwę, zsychającą się na powietrzu w masę twardą a kruchą o metalicznym połysku. Barwik ten zawdzięcza widocznie swe powstanie działaniu tlenu powietrza. Tworzy się on szybciej, w większych ilościach i już w zwykłej temperaturze działaniem chlorku żelazowego, który wcale nie zmienia czystego chlorowodanu etenyldiamidotoluolu. Jest on tedy wytworem utlenienia m-p-diamidotoluolu, identycznym lub pokrewnym z ciałem otrzymanem w ostatnich czasach przez Fischera

[1]) S. Kleemann: *Ber. d. d. chem. Ges.* XIX, 334.

i Siedera [1]) działaniem chlorku żelazowego na m - p - diamidotoluol, dla któregoto barwika otrzymano z rozbiorów wzór $C_{14}H_{15}N_3O$.

Jeśli natomiast, aby zapobiedz zmydleniu m - nitro - p - acettoluidu, przeprowadzimy całą redukcyję w temperaturze o ile możności najniższej i użyjemy bardzo rozwodnionego kwasu solnego, to jako ostateczny wytwór działania otrzymamy w miejsce spodziewanego etenyldiamidotoluolu m-amido-p-acettoluid top. w 130° C., identyczny z ciałem tejże nazwy otrzymanem przez Boessnecka [2]) działaniem opiłków żelaza i kwasu octowego a przez Z Bankiewicza [3]) działaniem siarczku amonu na m-nitro-p-acettoluid. Tworzenie się tego ciała przy redukcyi cyną i kwasem solnym, jest dowodem, że nie jest ono bynajmniej zawisłem od natury użytego środka redukcyjnego, tylko od energii, z jaką się redukcyja odbywa.

Wydatek etenyldiamidotoluolu jest stosunkowo najlepszym, gdy zupełnie czysty z kwasu octowego wykrystalizowany m-nitro-p-acettoluid będziemy redukować na gorąco w ilościach nieprzechodzących 20 do 30 gr. ilością cyny obliczoną podług równania

$$2CH_3 . C_6H_3 <\begin{matrix} NO_2 \\ NH . CO\,CH_3 \end{matrix} + 3Sn + 12HCl =$$
$$= 3Sn\,Cl_4 + 6H_2O + 2CH_3 . C_6H_3 <\begin{matrix} N \\ NH \end{matrix}> C . CH_3$$

oraz małym nadmiarem zgęszczonego kwasu solnego rozcieńczonego równą objętością wody. Po straceniu cyny siarkowodem, wydziela się z podparowanych przesączy amonijakiem lub wodnikiem sodowym wolny etenyldiamidotoluol i oczyszcza się go następnie przez przekrystalizowanie się z rozwodnionego wyskoku.

Nie wiele mozolniejszym jest otrzymywanie etenyldiamidotoluolu z m-p-toluylendiaminu i kwasu octowego. Oto sposób postępowania: m-Nitro-p-toluidynę p. t. 114° C. przygotowaną przez zmydlenie m-nitro-p-acettoluidu podług przepisu Gattermanna [4]), redukuje się podług równania

$$2CH_3 . C_6H_3 <\begin{matrix} NO_2 \\ NH_2 \end{matrix} + 3Sn + 12HCl = 3Sn\,Cl_4 + 4H_2O + 2CH_3 . C_6H_3 <\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$$

obliczoną ilością cyny i małym nadmiarem kwasu solnego. Następnie nadmiarem wodnika sodowego wydziela się wolny dwuamin, wytrząsa ete-

---

[1]) Otto Fischer und Ludwig Sieder: *Ber. d. d. chem. Ges.* XXIII, 3802.

[2]) P. Boessneck: *Ber. d. d. chem. Ges.* XIX, 1757.

[3]) Z. Bankiewicz: Rozpr. i Spraw. Wydz. m.-prz. Ak. Umiej. XX.....

[4]) Ludwig Gattermann: *Ber. d. d. chem. Ges.* XVIII, 1482.

rem, wyciąg eteryczny osusza chlorkiem wapniowym, eter przepędza się a pozostałą zasadę cząsteczkuje, przyczem niemal cała jej ilość destyluje się w granicach 264—266⁰ C. i krzepnie w odbieralniku w masę stałą opniejącą w 88⁰ C.. Tak otrzymany m-p-toluylendiamin gotuje się parę godzin z podniesioną chłodnicą z lodowym kwasem octowym, poczem dodaje się doń wyskoku, z którego krystalizuje się czysty biały etenyldiamidotoluol.

Chemicznie czysty etenyldiamidotoluol jest ciałem barwy śnieżnobiałej, topniejącem w 203⁰ C. Ten sam punkt topliwości znaleźli dla etenyldiamidotoluolu Hobrecker[1]) i Z. Bankiewicz[2]). Podawany często w literaturze a przez Ladenburga[3]) wprowadzony punkt topliwości 198 do 199⁰ C. jest punktem topliwości ciała jeszcze nie należycie oczyszczonego.

Bromowanie etenyldiamidotoluolu.

Etenyldiamidotoluol łączy się z bromem nadzwyczaj chciwie. Czy to w najbardziej nawet rozcieńczonych rozczynach dwusiarczku węgla lub lodowego kwasu octowego, czy też wystawiony pod kloszem na działanie par bromu, łączy się on z największą łatwością z dwoma atomami bromu. Dalsze ilości bromu działają podstawiająco, tak, że dochodzi się do produktów podstawienia dwubromoetenyldiamidotoluolu. Ten ostatni jest ciałem nietrwałem, już w obecności wyskoku lub wody przechodzi w bromowodan opisanego poniżej monobrometenyldiamidotoluolu (p. t. 216⁰ C.) i jedynie przez krystalizowanie się z lodowego kwasu octowego można go nieco oczyścić, — ponieważ jednak jestto droga dość żmudna, przeto odstąpiłem w dalszym toku doświadczeń od usiłowań wydzielenia zupełnie czystego dwubromoetenyldiamidotoluolu. Zadawalałem się zwykle jednorazowem przekrystalizowaniem z lodowego kwasu octowego, poczem rozkładałem wytwór bromowania wodą, amonijakiem, wodnikiem potasowym lub sodowym.

Co do sposobów bromowania etenyldiamidotoluolu, to jak już wyżej wspomniałem, używałem roztworów dwusiarczku węgla, lodowatego kwasu octowego i wreszcie działałem na suchy etenyldiamidotoluol parami bromu. We wszystkich trzech przypadkach na jednę drobinę etenyldiamidotoluolu zużywałem zwykle nieco więcej aniżeli dwa atomy

---

[1]) F. Hobrecker: Tamże V, 920.

[2]) Z. Bankiewicz: l. c.

[3]) A. Ladenburg: *Ber. d. d. chem. Ges.* XII, 954—VIII, 677.

bromu; w skutek tego też zapewne nie otrzymywałem czystego dibromoetenyldiamidotoluolu, lecz mieszaninę tegoż z ciałem zawierającem w drobinie trzy atomy bromu. Tak przynajmniej wnosić można z poniżej podanych rozbiorów związków otrzymanych przy bromowaniu w lodowym kwasie octowym.

Bromowania w dwusiarczku węgla przedsiębrane były w temperaturze pokojowej 20° C. i w temperaturze —5° C., bądźto w bezpośredniem jaskrawem oświetleniu słonecznem, bądź też w cieniu lub świetle rozprószonem, bez żadnej widocznej różnicy co do natury powstałych związków. Produkta bromowania nie były rozbierane, były jednak zupełnie podobne do produktów powstających przy działaniu bromu na etenyldiamidotoluol w rozczynie lodowego kwasu octowego i dały pod działaniem wodnika potasowego też same produkta rozkładu.

Bromowanie w lodowym kwasie octowym robiłem w następujący sposób:

Rozpuściłem 30 gr. etenyldiamidotoluolu topniejącego w 195 do 200° C. w 170 gr. lodowego kwasu octowego i dodawałem dość powoli 33 gr. bromu rozpuszczonego w 50 gr. lodowego kwasu octowego, przyczem kolbka była zanurzoną w mieszaninie śniegu i soli kuchennej.

Po upływie 24 godzin wydzieliło się z płynu 42 gr. żółto zabarwionej, w łuski skrystalizowanej istoty, która około 295° C. topniała na czarny płyn. Oznaczam ją jako frakcyję I.

Z przesączu od niej po przepędzeniu znaczniejszej części kwasu octowego, krystalizuje się 12 gr. brudno szarych igieł mięknących w rurce włoskowatej w 240° a topniejących w 275° C. Tworzą one frakcyję II.

Wreszcie z przesączy od frakcyi II po zupełnem odpędzeniu kwasu octowego, pozostaje ciemno brunatna masa gęstości smoły, która nawet po dwumiesięcznem przebywaniu na mrozie krystalicznie nie skrzepła. Jestto frakcyja III.

Dwadzieścia dziewięć gr. frakcyi pierwszej oczyściłem przez dwukrotne krystalizowanie z lodowego kwasu octowego. Otrzymałem 22.5 gr. istoty złoto-żółtej zabarwionej, w blaszki skrystalizowanej, która w 294 do 298° mięknie, a spływa zupełnie po ścianach rurki w 300° C. Istota ta dała przy rozbiorach następujące liczby:

I. 0.2948 gr. istoty osuszonej w eksykatorze dały 0.3487 gr. CO_2 i 0.0810 gr. wody.

II. 0.3614 gr. tejże istoty dały 0.4272 gr. CO_2 i 0.1006 gr. wody.

III. 0.3226 gr. „ „ dały 27.4 cm. sześc. azotu przy 723 mm. ciśnienia barom. i 11.2° C.

IV. 0.2344 gr. tejże istoty dały (podług Cariusa) 0.3235 gr. bromku srebra, co odpowiada 0.13766 gr. bromu.

Oblicza się:				Znaleziono:							
dla: $CH_3.C_6H_3<{NH \atop NBr}>CBr-CH_3$;				$CH_3.C_6H_2Br<{NH \atop NBr}>CBr-CH_3$.							
								I	II	III	IV
C_9	108	35.29%		C_9	108	28.05%		32.26	32.24	—	—
H_{10}	10	3.27 „		H_9	9	2.34 „		3.05	3.06	—	—
N_2	28	9.15 „		N_2	28	7·27 „		—	—	9.64	—
Br_2	160	52.28 „		Br_3	240	62.34 „		—	—	—	58.73
	306	99.99 „			385	100.00 „					

Z rozbiorów tych wynika, że badana istota nie jest bynajmniej jednostką chemiczną, lecz mieszaniną dwóch ciał i to mianowicie podług wszelkiego prawdopodobieństwa mieszaniną trójbromoetenyldiamidotoluolu.

$$CH_3.C_6H_2Br<{NH \atop NBr}>CBr-CH_3$$

lub bromowodanu dwubromoetenyldiamidotoluolu

$$CH_3.C_6H_3<{NH \atop NBr}>CBr-CH_3.HBr$$

z małą ilością bromowodanu niezmienionego etenyldiamidotoluolu.

W mniemaniu tem utwierdzają mię przemiany jakim to ciało ulega pod wpływem wodników alkalicznych. Wodnik potasowy, sodowy lub amonijak wydzielają zeń mieszaninę opisanego poniżej brometenyldiamidotoluolu topniejącego w 216° C. i etenyldiamidotoluolu.

Że rozbierany związek składał się głównie z trójbromoetenyldiamidotoluolu lub z bromowodanu dwubromoetenyldiamidotoluolu, wynika dalej ztąd, że owe żółte, w 294—297° C. topniejące łuski już przy polaniu zimną wodą ulegają rozkładowi, zmieniając swą pierwotnie żółtą barwę w białą.

Niezmieniony etenyldiamidotoluol znajduje się w pierwszej frakcyi tylko w bardzo małej ilości.

W znaczniejszej ilości nagromadza on się w frakcyi II, która, wnosząc z jej własności fizycznych i zachowania się w obec wodnika sodowego, była mieszaniną bromowodanów bromoetenyldiamidotoluolu topniejącego w 216° C. i etenyldiamidotoluolu.

Wreszcie z frakcyi III wydzielił wodnik sodowy etenyldiamidotoluol — w stanie bardzo zanieczyszczonym, tak, że dopiero po przeprowadzeniu go w sól kwasu solnego i kilkakrotnem przekrystalizowaniu z wyskoku topniał w granicach 195—200° C., a zatem w pobliżu punktu opliwości podanego dla etenyldiamidotoluolu.

Możliwem jest, że te niżej topniejące frakcyje, powstające przy rozkładzie wytworów bromowania wodnikami alkalicznemi, zawierają

obok niezmienionego etenyldiamidotoluolu także metabrometenyldiamidotoluol, dla którego A. Hartmann [1]) podaje p. top. 197—198°. Ponieważ ciała te w obec rozmaitych odczynników bardzo mało się różnią, więc też dokładne ich rozdzielenie przy małych ilościach związków, któremi na razie rozporządzałem, było niemożliwem. Pewną część tych ciał oczyściłem przez krystalizowanie z rozwodnionego wyskoku i acetonu, i otrzymałem zbite kryształki top. w 203 — 204° C., które przy oznaczeniu azotu dały liczbę leżącą między liczbami obliczonemi dla bromoetenyldiamidotoluolu a etenyldiamidotoluolu.

I. 0.2489 gr. istoty osuszonej na powietrzu dały 30.8 cm. sześć. azotu przy 13.8° C. i 735 mm. ciśnienia barometrycznego.

Oblicza się dla: Znaleziono:

$$CH_3 . C_6H_3 <^{NH}_{N} > C-CH_3 \qquad CH_3 . C_6H_2 \begin{matrix} / Br \\ - NH \\ \backslash N \end{matrix} > C-CH_3$$

azotu 19.17% . . . . . 12.44% . . . . 14.11%.

Frakcyja topniejąca jeszcze niżej, bo w 175—185° C. a która wydzieliła się z ługów pokrystalicznych poprzedniej topniejącej w 203—204° C., dała dla azotu liczbę mało od poprzedniej się różniącą, wskazującą tylko na nieco wyższą ilość niezmienionego etenyldiamidotoluolu.

0.1721 gr. istoty osuszonej w eksykatorze dały 21.9 cm. sześc. azotu przy 14° C. i 733 mm. ciśnienia barometrycznego.

Oblicza się dla: Znaleziono:

$$CH_3 . C_6H_3 <^{NH}_{N} > C-CH_3 \qquad CH_3 . C_6H_2 \begin{matrix} / Br \\ - NH \\ \backslash N \end{matrix} > C-CH_3$$

azotu 19.17% . . . . . 12.44% . . . . 14.46%.

Mam nadzieję, że z większych ilości tych niżej topniejących frakcyj, które obecnie wciągnąłem w zakres mej pracy, powiedzie mi się wydzielić czyste jednostki chemiczne.

Przy innem bromowaniu, przeprowadzonem zresztą w tych samych warunkach, przy którem na 5 gr. etenyldiamidotoluolu rozpuszczonego w 40 gr. lodowego kwasu octowego, zużyto 5.5 gr. bromu rozpuszczonego w 10 gr. lodowogo kwasu octowego, wydzielił się z wytworu działania w małej ilości związek topniejący w 156° C. a skrystalizowany w dość grube i zbite pryzmatyczne kryształki barwy czerwonej. Ciało to rozłożone przez wodnik potasowy, daje związek barwy białej kry-

---

[1]) A. Hartmann: *Ber. d. d. chem. Ges.* XXIII, 1049.

stalizujący się w igłach, który w 210°. C. mięknie, lecz jeszcze w 275° C. nie jest zupełnie stopiony.

Jako frakcyja druga wydzieliły się z kwasu octowego przy tem doświadczeniu jasno żółte grube igły topniejące w 296° C., których punkt topliwości po dwukrotnej krystalizacyi z kwasu octowego lodowego wzniósł się do 303° C. (topnieją bez rozkładu w ciemno zabarwiony płyn). Ciało to rozbierane dało liczby leżące również między liczbami obliczonemi dla dwu- i trójbromopochodnych etenyldiamidotoluolu:

I. 0.5089 gr. istoty osuszonej w eksykatorze dały 0.5859 gr. bezwodnika węglowego i 0.1457 gr. wody.

II. 0.2430 gr. tejże istoty (żarzonej z tlenkiem wapniowym) dały 0.3394 gr. bromku srebra, co odpowiada 0.1444 gr. bromu.

Oblicza się

dla: $CH_3 . C_6H_3 < {NH \atop NBr} > CBr{-}CH_3$; $CH_3 . C_6H_2Br < {NH \atop NBr} > CBr{-}CH_3$

C_9	108	35.29%	C_9	108	28.05%
H_{10}	10	3.27 „	H_9	9	2.34 „
N_2	28	9.15 „	N_2	28	7.27 „
Br_2	160	52.28 „	Br_3	240	62.34 „
	306	99.99 „		385	100.00 „

Znaleziono:

I	II
31.40%	—
3.18%	—
—	—
—	59.42%.

Wyniki otrzymane przy bromowaniu etenyldiamidotoluolu parami bromu są nieco odmienne od poprzednich. Szczegółowy ich opis zastrzegam sobie na później.

Bromoetenyldiamidotoluol

P. top. 216° C.

Ciało to powstaje przy rozkładzie wodnikami alkalicznemi lub amonijakiem powyżej opisanych wytworów działania bromu na etenyldiamidotoluol. Jeżeli mianowicie te ostatnie zawiesimy w wodnistym wodniku potasowym, lub jeżeli je n. p. rozpuścimy we wrzącej wodzie a następnie do rozczynu tego dodamy amonijaku lub ługów sodowego lub potasowego aż do wystąpienia reakcyi alkalicznej, to wydzieli się biały

osad wolnej zasady zawierającej brom, topniejącej zwykle w granicach 207—214° C. Po kilkakrotnem krystalizowaniu z rozwodnionego wyskoku otrzymuje się związek topniejący stale w 216° C.

I. 0.3513 gr. istoty dały 0.6172 gr. bezwodnika węglowego i 0.1430 gr. wody.

II. 0.2010 gr. istoty dały 23.1 cm. sześc. azotu przy 23° C. i 720 mm. ciśn. barom.

Oblicza się:			Znaleziono:	
dla $C_9H_9N_2Br$			I	II
C_9	108	48.00%	47.91%	—
H_9	9	4.00 „	4.52 „	—
N_2	28	12.44 „	—	12.26%
Br	80	35.55 „	—	—
	225	99.99 „		

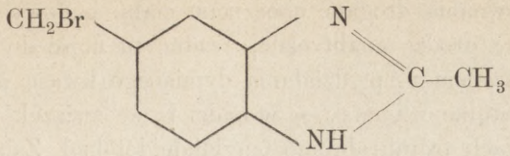
Monobrometenyldiamidotoluol jeżeli jest zupełnie czysty, a więc n. p. oczyszczony przez zamianę w sól kwasu solnego, jest ciałem barwy śnieżno białej, topniejącem w 216° C. Krystalizuje się w igły. We wyskoku i acetonie już na zimno łatwo rozpuszczalny, rozpuszcza się nieco trudniej w octanie etylowym, jest bardzo trudno rozpuszczalny w chloroformie i benzolu, a prawie zupełnie nierozpuszczalny we wrzącym dwusiarczku węgla i we wrzącej wodzie.

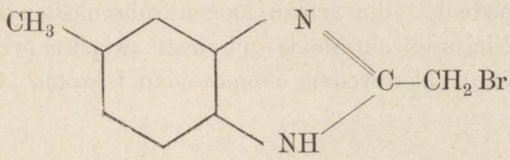
Nie ulega on żadnej zmianie nawet przy wielogodzinnem gotowaniu z wodnistym lub z wyskokowym wodnikiem potasowym. Tak samo trwałym okazał się przy działaniu metalicznego sodu w rozczynie wrzącego wyskoku amylowego, jako też przy kilkogodzinnem gotowaniu z nadmiarem cyny i kwasu solnego.

Co się tyczy miejsca, które atom bromu zajmuje w drobinie monobrometenyldiamidotoluolu, to zachowanie się jego wyskokowego rozczynu w obec azotanu srebrowego, z którym przy zagotowaniu nie daje wcale osadu bromku srebrowego, wyłącza już z góry mało prawdopodobne przypuszczenie, iż atom bromu mógłby zajmować miejsce jednego atomu wodu w łańcuchu ubocznym, w grupie metylowej rdzenia benzolowego; albowiem K. E. Schulze [1]) wykazał, że aromatyczne chloro- i bromopochodne zawierające chlorowce w łańcuchu ubocznym rdzenia benzolowego z łatwością reagują z azotanem srebrowym. Podług wszelkiego prawdopodobieństwa zachowanie się związku zawierającego atom bromu w grupie metylowej rdzenia anhydrowego byłoby zupełnie analogiczne — obydwa tedy wzory budowy

---

[1]) K. E. Schulze: *Ber. d. d. chem. Ges.* XVII, 1675.

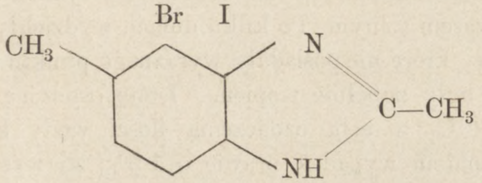


i 

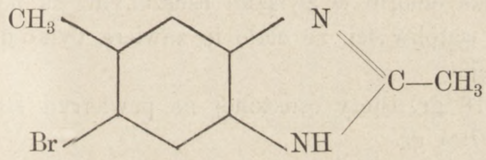
są wyłączone dla monobrometenyldiamidotoluolu topniejącego w 216.5° C.

Ażeby stanowczo orzec, który z trzech pozostałych schematów

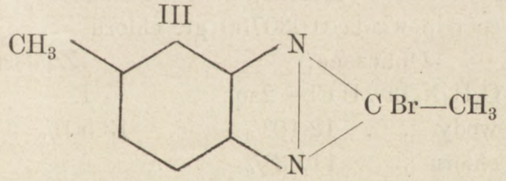
I

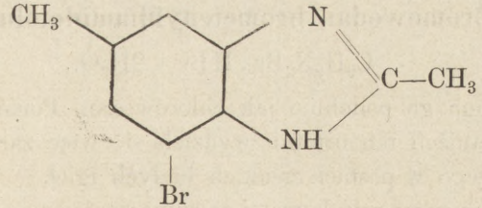


II



III



(czwarty 

jest wzorem budowy związku opisanego przez A. Hartmanna pod nazwą etenylbromtoluylenamidinu (*Ber. d. d. chem. Ges.* XXIII, 1049)], odpowiada mojemu monobrometenyldiamidotoluolowi, trzeba będzie przygo-

tować dla porównania drogami ubocznemi ciała, budowy wyrażonej wzorem I i II. Na drodze analitycznej trudno tu dojść do jakiegoś rezultatu; — próbowałem n. p. działania dymiącego kwasu azotowego c. g. 1.53 w temperaturze wrzenia, — w nadziei, że związek budowy III da w tych warunkach trójnitrobromoetenyldiamidotoluol. Zamiast tego ciała otrzymałem jednak tylko azotan mononitrobromoetenyldiamidotoluolu.

Dla ściślejszego określenia opisanego związku przygotowałem kilka soli, mianowicie: chlorowodan, bromowodan i azotan. Oto ich własności i rozbiory:

Chlorowodan brometenyldiamidotoluolu.

$C_9H_9N_2Br \cdot HCl + 2aq.$

Brometenyldiamidotoluol rozpuściłem w wyskoku i działałem rozcieńczonym kwasem solnym. Po kilku dniach wydzieliły się długie i grube przejrzyste igły, które nie posiadały wyraźnego punktu topliwości i jeszcze w 290° C. nie były zupełnie stopione. Istotę osuszoną na powietrzu suszyłem w 107° C. w celu oznaczenia ilości wody krystalizacyjnej — przytem otrzymałem wypadek prawie o 1·5% za wysoki, z powodu, że już w tej temperaturze znaczne ilości chlorowodanu sublimują. Natomiast oznaczenie chloru w związku osuszonym na powietrzu nie pozostawia żadnej wątpliwości, że ciało to zawiera tylko dwie drobiny wody krystalizacyjnej.

I. 0.5918 gr. istoty osuszonej na powietrzu straciły na ciężarze w 107° C. 0.0799 gr.

II. 0.2660 istoty osuszonej na powietrzu dały 0.1243 gr. chlorku srebrowego, co odpowiada 0.030750 gr. chloru.

	Obliczone:	Znaleziono:	
dla:	$C_9H_9N_2Br \cdot HCl + 2aq$	I.	II.
wody . .	12.10%	13.50%	—
chloru . .	11.93%	—	11.56%.

Bromowodan brometenyldiamidotoluolu.

$C_9H_9N_2Br \cdot HBr + 2H_2O.$

Otrzymałem go podobnie jak chlorowodan. Ponieważ jest trudniej rozpuszczalny aniżeli ten ostatni, wydziela się więc zaraz przy wlewaniu kwasu bromowego w postaci cienkich białych igieł.

Ogrzany w rurce włoskowatej zaczyna częściowo czernieć w 250° C., topnieje w czarny płyn w 292° C. Zagotowany z lodowym kwasem octowym, rozpuszcza się dość powoli i wydziela się przy ostygnięciu w śnieżno białych igłach, które posiadały punkt topl. 302° C.

I. 0.4254 gr. soli osuszonej na powietrzu straciły w 110° C. 0.0445 gr. wody.

II. 0.4368 gr. soli osuszonej na powietrzu dały 0.2398 gr. bromku srebrowego, co odpowiada 0.10204 gr. bromu.

Oblicza się:		Znaleziono:	
dla: $C_9H_9N_2 . HBr + 2aq$		I.	II.
wody . .	10.52%	10.46%	—
bromu . .	23.39 „	—	23.36%.

Azotan brometenyldiamidotoluolu.

$C_9H_9N_2Br . HNO_3$.

Po dodaniu rozwodnionego kwasu azotowego do wyskokowego roztworu brometenyldiamidotoluolu wydziela się azotan jako obfity osad złożony z białych igieł. Ogrzany w rurce włoskowatej rozkłada się w 228° C. Wody krystalizacyjnej nie zawiera.

0.1470 gr. istoty osuszonej na powietrzu dały 19.6 cm. sześć. azotu w 15° C. i przy 731 mm. ciśnienia barometrycznego.

Oblicza się dla $C_9H_9N_2 Br . HNO_3$		Znaleziono
azotu . . .	14.58%	15.06%.

Ze wszystkich tych soli wydzielają amonijak i wodniki alkaliczne brometenyldiamidotoluol o punkcie topliwości 216°.

Nitrobrometenyldiamidotoluol.

Punkt topl. 219° C.

Wsypałem 12 gr. brometenyldiamidotoluolu top. w 216° C. częściowo do 50 gr. dymiącego kwasu azotowego o ciężarze gat. 1.53. Przytem odbywa się energiczna reakcyja ujawniająca się silnem podnoszeniem się ciepłoty i wydzielaniem się tlenków azotu. Gdy już całą ilość etenyldiamidotoluolu wsypano do płynu, ogrzewano go do wrzenia przez przeciąg 20 minut. Ostygłą treść kolbki wlano następnie w piętnastokrotną ilość zimnej wody, przyczem wytwór działania wydziela się natychmiast w białych igiełkach, które topnieją z rozkładem w 207° C. i są azotanem mononitrobrometenyldiamidotoluolu. Sól tę zebrano na sączku, przemyto wodą, dalej wsypano ją do znaczniejszej ilości wrzącej wody, w której częściowo się rozpuściła, poczem amonijakiem wydzielono wolny nitrobrometenyldiamidotoluol w postaci jaskrawo

żółto zabarwionych igiełek. Przekonałem się jednak, że chcąc rozłożyć całą ilość azotanu nitrobrometenyldiamidotoluolu, trzeba tę operacyję parę razy powtórzyć lub utrzymać pewien czas w temperaturze wrzenia z wodnikiem sodowym lub potasowym — azotan ten jest bowiem bardzo trwałym i obok wolnej zasady krystalizuje się z alkalicznych rozczynów.

Ten sam związek tworzy się także przy działaniu kwasu azotowego c. g. 1.53 na brometenyldiamidotoluol w zwykłej temperaturze.

Nitrobrometenyldiamidotoluol oczyszczony do rozbiorów przez czterokrotną krystalizacyję z wyskoku, topniał stale i niezmiennie w 219° C. i dał przy spaleniach następujące liczby:

I. 0.2195 gr. istoty osuszonej na powietrzu dały 0.3231 gr. bezwodnika węglowego i 0.0633 gr. wody.

II. 0.1756 gr. tejże istoty dały 24 cm. sześć. azotu w 15.2° C. i 733 mm. ciśnienia barometrycznego.

Oblicza się

dla: $$CH_3—C_6H \begin{cases} Br \\ N \\ NH \\ NO_2 \end{cases} \quad (N, NH) \gtrless C—CH_3$$

			Znaleziono	
			I	II
C_9	108	40.00%	40.14%	—
H_8	8	2.96 „	3.20 „	—
N_3	42	15.55 „	—	15.46%
Br	80	29.63 „		
O_2	32	11.86 „		
	270	100.00 „		

Nitrobrometenyldiamidotoluol jest rozpuszczalny we wrzącym octanie etylowym, wyskoku, chloroformie, acetonie, nieco trudniej rozpuszczalny we wrzącym benzolu i w zwykłym eterze etylowym. Z powyższych odczynników rozpuszczają go jeszcze najłatwiej w temperaturze wrzenia octan etylowy i aceton. Jest bardzo trudno rozpuszczalny we wrzącej wodzie.

Sole nitrobrometenyldiamidotoluolu, jakoto: chlorowodan, siarkan i azotan różnią się już na pierwszy rzut oka od wolnej zasady swem białem zabarwieniem i znacznie większą rozpuszczalnością we wodzie.

Chlorowodan we wrzącej wodzie rozpuszczalny, krystalizuje się przy ostygnięciu rozczynu w białych, w krzaczki ugrupowanych igiełkach.

Siarkan jest ze wszystkich trzech soli najłatwiej we wrzącej wodzie rozpuszczalny. Wodne rozczyny tej soli nasycone na gorąco galaretowacieją przy ostygnięciu. W galarecie tej wytwarzają się następnie na ścianach naczynia pojedyńcze igły, które szybko pomnażając się,

wypełniają wreszcie całą zlewkę krzaczkowatemi utworami złożonemi z dość szerokich a płaskich igieł.

Azotan nitrobrometenyldiamidotoluolu.

$C_9H_8N_3BrO_2 . HNO_3$.

Jak wyżej wspomniano, związek ten wydziela się w postaci białych igieł, które się topią i rozkładają w 207° C. przy wlewaniu we wodę wytworu nitrowania brometenyldiamidotoluolu. Do rozbiorów przygotowano go z wolnej zasady i kwasu azotowego, — obydwa te na nieco różnych drogach otrzymane związki są zupełnie identyczne.

0.1756 gr. istoty osuszonej na powietrzu dały 24 cm. sześć. azotu przy 15·2° C. i 733 mm. ciśnienia barometrycznego.

	Oblicza się dla $C_9H_8N_3BrO_2 . HNO_3$	Znaleziono
Azotu	16.82%	16.89%.

Bromowanie o-acettoluidu.

Pierwsze dane odnoszące się do bromowania o-acettoluidu, znajdujemy w pracach E. Wróblewskiego. Podaje on dwa sposoby przeprowadzenia tego działania: w dawniejszym [1]) poleca zawiesić o-acettoluid we wodzie i do mieszaniny tej wprowadzać kroplami brom, — przyczem płyn ciągle silnie kłócić należy; — w drugim [2]) otrzymuje m-brom-o-acettoluid przeprowadzając strumień powietrza z dwoma drobinami bromu przez rozczyn o-acettoluidu w 50% kwasie octowym.

W toku prac moich stósowałem obydwie metody. Znalazłem, że pierwsza z nich nie nadaje się bardzo do otrzymania czystego m-brom-o-acettoluidu. W razie użycia dwóch drobin bromu, tworzą się w znacznej ilości żywicowate produkta uboczne, — przy użyciu mniejszej ilości bromu, pozostaje niezmieniony o-acettoluid, od którego wytwór bromowania dość trudno oddzielić. Lepsze wyniki otrzymuje się przy zastosowaniu drugiego sposobu, t. j. bromowania w 50% kwasie octowym, lecz i tutaj zupełne oczyszczenie m-brom-o-acettoluidu nastręcza pew-

---

[1]) E. Wróblewski: *Ann. d. Chem. u. Pharm.* 168, 162.

[2]) *Ann. d. Chem. u. Pharm.* 1.

ne trudności, a i wydatność czystego związku rzadko dochodzi połowy ilości o-acettoluidu użytego do bromowania.

Zupełnie czysty, śnieżno biały, m-brom-o-acettoluid otrzymamy odrazu, jeśli drugą metodę Wróblewskiego zmodyfikujemy o tyle, że w miejsce pięćdziesiątprocentowego, użyjemy lodowego kwasu octowego.

W tym celu 200 gr. o-acettoluidu rozpuszczam w 1300 gr. lodowego kwasu octowego i przez roczyn ten przy pomocy wodnej pompy ssącej przeprowadzam pary bromu dopóty, dopóki cała treść kolby nie skrzepnie w stałą białą masę m-brom-o-acettoluidu. Po upływie 24 godzin zbiera się osad na płótnie i przez silne prasowanie oddziela od kwasu octowego. Otrzymany w ten sposób związek po osuszeniu może być wprost użytym do nitrowania. Rozchodzi się o ciało chemicznie czyste, to wystarczy jedno- lub dwurazowe przekrystalizowanie z wyskoku lub octanu etylowego. Wydatek dochodzi 150 gr.

Bromowodan m-brom o-toluidiny.

$$(1)\,CH_3 . C_6H_3 < \begin{matrix} (2)\,NH_2 \\ (5)\,Br \end{matrix} . HBr = C_7H_8NBr . HBr.$$

W kwasie octowym odprasowanym od surowego m-brom-o-acettoluidu, jako też w ługach pokrystalicznych, w tych ostatnich szczególniej wówczas, jeśli nie dość silnie prasowano, znajduje się związek, który niezawodnie zawdzięcza swe powstanie zmydlającemu działaniu kwasu bromowodowego powstającego przy bromowaniu. Jestto mianowicie bromowodan m-brom-o-toluidiny.

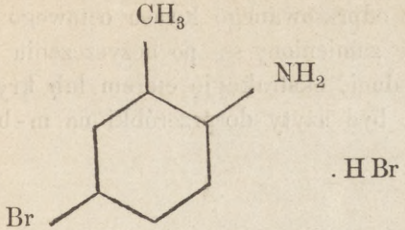
Związek ten krystalizuje się po oddestylowaniu znaczniejszej części rozczynnika w blaszkach zabarwienia i połysku perłowej macicy. Raz wydzielony i osuszony rozpuszcza się z trudnością we wrzącym lodowym kwasie octowym, nieco łatwiej w wyskoku amylowym i wydziela się z tych rozczynników w białych blaszkach, które ogrzane w rurce włoskowatej, czernieją w 260° C. a zupełnemu rozkładowi ulegają w temp. około 280° C.

Sól tę rozbierano po osuszeniu jej na powietrzu.

I. 0.3428 gr. istoty dały 0.3972 gr. bezwodnika węglowego i 0.1074 gr. wody.

II. 0.2069 gr. istoty dały (żarzone z tlenkiem wapniowym) 0.2944 gr. bromku srebrowego, co odpowiada 0.12527 gr. bromu.

Oblicza się dla:

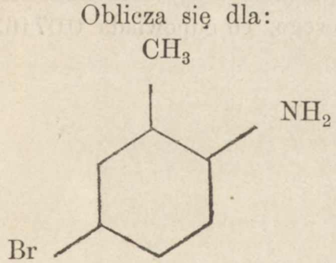


				Znaleziono I	Znaleziono II
C_7	— 84 —	31.46%		31.60%	—
H_9	— 9 —	3.37 „		3.48 „	—
N	— 14 —	5.24 „		—	—
Br_2	— 160 —	59.92 „		—	60.54%
	267	99.99 „			

Że ciało to jest rzeczywiście bromowodanem m-brom-o-toludiny, nie zaś dwubromo-o-toluidiną, dla której oblicza się wartości bardzo zbliżone do powyżej podanych, wynika z zachowania się jego wobec wodników alkalicznych. Te działają nań już na zimno, wydzielając zeń związek, który w strumieniu pary wodnej łatwo się ulatnia i w odbieralniku w białych igiełkach się krystalizuje, lub jeśli temperatura wody przechodzącej do odbieralnika jest nieco wyższą, opada na dno w postaci ciężkiego oleju, który następnie w miarę oziębiania się płynu, krystalicznie krzepnie. Nowy związek topnieje w 58° C. Pozostawiony dłuższy czas na powietrzu, wietrzeje, t. j. już w zwykłej temperaturze częściowo bardzo powoli się ulatnia. Rozbierany dał wyniki zgodne z obliczonemi dla m-brom-o-toluidiny i okazał się też we wszystkich swych własnościach identycznym z ciałem opisanem przez Wróblewskiego [1]).

0.1908 istoty osuszonej na powietrzu dały 0.3187 gr. bezwodnika węglowego i 0.0756 gr. wody.

Oblicza się dla:



			Znaleziono
C_7	— 84 —	45.16%	45·55%
H_8	— 8 —	4·30 „	4·40 „
N	— 14 —	7·53 „	—
Br	— 80 —	43·01 „	—
	186	100·00 „	

[1]) *Ann. d. Chem. u. Phar.* 168, 163.

Związek ten wydzielony w postaci bromowodanu z ługów pokrystalicznych m - brom - o - acettoluidu i z odprasowanego kwasu octowego wodnikiem sodowym na wolną zasadę zamieniony — po oczyszczeniu przez destylacyję w strumieniu pary wodnej, ekstrakcyję eterem lub krystalizowanie z wrzącej wody, — może być użyty do przeróbki na m - brom - o - acettoluid.

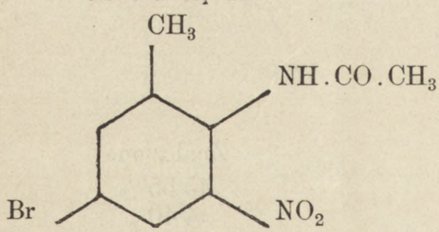
m - Nitro - m - brom - o - acettoluid.

$$(1)\ CH_3 . C_6H_2 \begin{cases} (2)\ NH . CO\,CH_3 \\ (3)\ NO_2 \\ (5)\ Br \end{cases}$$

W celu otrzymania tego związku, wprowadza się sproszkowany m - brom - o - acettoluid w poczwórną ilość kwasu azotowego c. gat. 1.48; przytem temperatura płynu podnieść się może do 25° C. Wytwór działania wlewa się po upływie godziny w wodę, a wydzielony osad po przemyciu go na płótnie wodą i po osuszeniu, krystalizuje się z lodowego kwasu octowego. Krystalizuje się zeń w jasno żółtych rombowych płytkach top. w 205° C. Jeżeli do krystalizacyi użyto wyskoku, to wydatek nitro - m - brom - o - acettoluidu będzie znacznie niższy — a to z powodu, że znaczna część acetylozwiązku ulega zmydleniu, prawdopodobnie jeszcze w czasie nitrowania i jako łatwiej rozpuszczalna frakcyja w ługach pokrystalicznych pozostaje. Ponieważ Wróblewski, który związek ten pierwszy miał pod ręką [1]), w stanie chemicznie czystym nie wydzielił go i ani go nie rozebrał — ani własności jego nie podał, przeto pozwoliłem sobie obecnie braki te uzupełnić.

0.2531 gr. istoty osuszonej w eksykatorze dały (żarzone z tlenkiem wapniowym) 0.1754 gr. bromku srebrowego, co odpowiada 0.074638 gr. bromu.

Oblicza się dla:



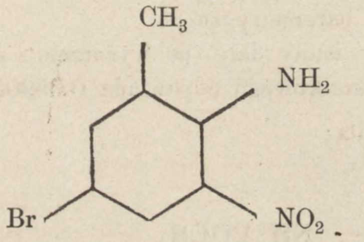
bromu . . . 29.30% Znaleziono: 29.48%

[1]) E. Wróblewski: *Ann. d. Chem. u. Pharm.* 192, 207.

m - Nitro - m - brom - o - acettoluid krystalizuje się z 50% kwasu octowego w żółtawo białych igiełkach, które topnieją w 205° C. w jasno żółty płyn. Z lodowego kwasu octowego w bardzo dobrze wykształconych rombowych płytkach.

Rozpuszcza się we wrzącym kwasie octowym, wyskoku, acetonie, chloroformie, benzolu. W tym ostatnim jest najtrudniej rozpuszczalny, a wydziela się zeń w nadzwyczaj cienkich igiełkach. Tę samą formę krystaliczną okazuje związek krystalizowany z wody, w której zaledwie w śladach jest rozpuszczalny.

Ogrzany z wodnikiem potasowym lub sodowym, czerwienieje, ulega zmydleniu. Przez roztwór taki przeprowadzony strumień pary wodnej przenosi do odbieralnika istotę barwy pomarańczowo - żółtej topniejącą w 142° C. Po jednorazowem przekrystalizowaniu z wyskoku, z którego krystalizuje się w bardzo długich igłach, topnieje w 145° C. Związek ten jest m - nitro - m - brom - o - toluidiną



dla której Wróblewski podaje p. top. 139° (*Ann. d. Chem. u. Pharm.* 192, 207), a Nevile i Winther [1]) 143° C. Posiada on zresztą wszystkie własności przypisywane mu przez owych badaczy.

Dinitro - m - brom - o - acettoluid.

$C_6H(1)CH_3(2)NHCOCH_3(3)NO_2(5)Br(6)NO_2$.

W mniemaniu, że działaniem saletry i zgęszczonego kwasu siarkowego dojdę na drodze mniej uciążliwej do związku identycznego z powyżej opisanym, przedsięwziąłem próby nitrowania m-brom-o-acettoluidu tą mieszaniną. Rychło jednak przekonałem się, że ciało na tej drodze otrzymane różni się zasadniczo od m-nitro-m-brom-o-acettoluidu, jest

[1]) R. H. C. Nevile u. A. Winther: *Ber. d. d. chem. Ges.* 13, 969.

mianowicie wytworem dalej idącego działania kwasu azotowego na m-brom-o-acettoluid, — zawiera w drobinie dwie grupy nitrowe NO_2.

Na jednę część miałko sproszkowanego m-brom-o-acettoluidu używano 1 część saletry sodowej rozpuszczonej w 20 cz. zgęszczonego kwasu siarkowego. Nitrowano w temperaturze 20—30° C.

Po wlaniu do wody i przemyciu wydzielonego nitroproduktu, krystalizuje się go z wyskoku lub lepiej z 50% kwasu octowego. Po trzykrotnem krystalizowaniu punkt topliwości wznosi się na 244° C. i pozostaje już i nadal niezmiennym.

Istotę osuszoną w eksykatorze do stałego ciężaru rozbierano:

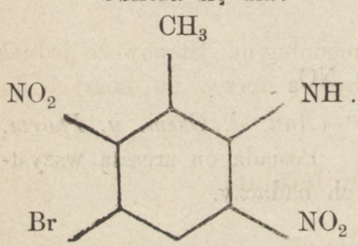
I. 0.2817 istoty dały 0.3508 gr. bezwodnika węglowego i 0.0690 gr. wody.

II. 0.2518 gr. istoty dały 30.4 cm sześć. azotu przy 19° C. i 735 mm. ciśnienia barometrycznego.

III. 0.1499 gr. istoty dały 18.4 cm. sześć. azotu przy 19.5° C. i 735 mm. ciśnienia barometrycznego.

IV. 0.2448 gr. istoty dały (po wyżarzeniu z wapnem sodowanem) 0.1387 gr. bromku srebrowego odpowiada 0.0590212 gr. bromu.

Oblicza się dla:

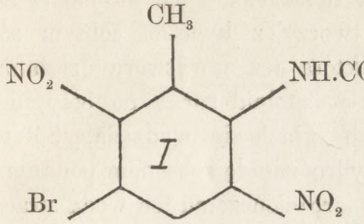


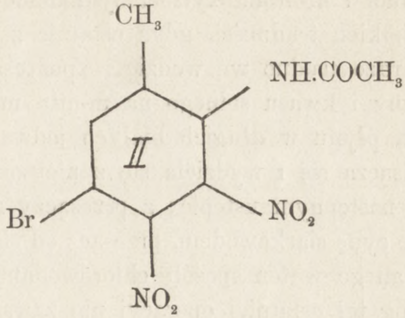
			Znaleziono: I	II	III	IV
C_9	— 108	— 33.96%	33.96%	—	—	—
H_8	— 8	— 2.52 „	2.72 „	—	—	—
N_3	— 42	— 13.20 „	—	13.46%	13.66%	—
Br	— 80	— 25.16 „	—	—	—	24.11%
O_5	— 80	— 25.16 „	—	—	—	—
	318	100.00 „				

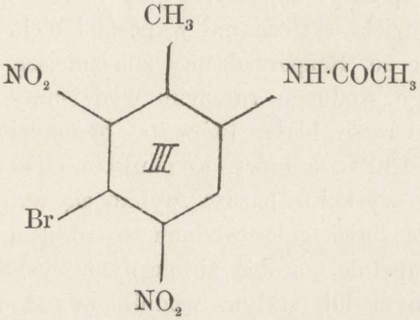
Dinitro-m-brom-o-acettoluid topnieje w 244° C. z równoczesnem brunatnieniem i rozkładem.

Rozpuszcza się we wrzącym wyskoku, kwasie octowym, acetonie i octanie etylowym. Nadzwyczaj trudno rozpuszczalny w benzolu, toluolu i chloroformie. Prawie absolutnie nierozpuszczalny we wodzie.

Z trzech dla związku tego teoretycznie możliwych wzorów budowy

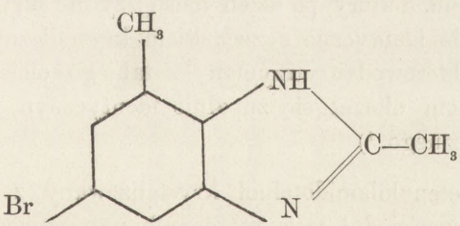




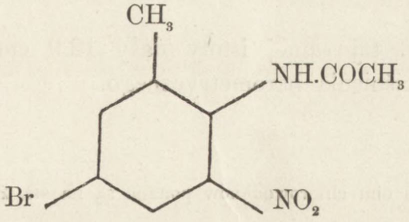


zdaje mi się pierwszy najbardziej prawdopodobnym. Stanowcze jednak orzeczenie pod tym względem musiało by się oprzeć na dalszych doświadczalnych studyjach.

m-Brom-izoetenyldiamidotoluol.



Jak już we wstępie zaznaczyłem powstają przy redukcyi m-nitro-m-brom-o-acettoluidu



cyną i kwasem solnym dwa ciała, mianowicie m-brom-izoetenyldiamidotoluol i m-brom-oxyizoetenyldiamidotoluol. Rozdzielenie ich nie nastręcza wielkich trudności, gdyż ostatnie z nich tworzy z kwasem solnym sól bardzo trudno we wodzie rozpuszczalną, która też z wytworu działania cyny i kwasu solnego na m-nitro-m-brom-o-acetoluid zaraz po ostygnięciu płynu w długich białych jedwabistych igłach się wydziela. Sól tę odsącza się i wydziela się z niej oxyanhydro zasadę sposobem podanym w następnym ustępie; z przesączy zaś, po rozcieńczeniu ich wodą strąca się cynę siarkowodem, przesącz od siarczku cyny podparowuje się i z uzyskanego w ten sposób chlorowodanu wydziela się wolną zasadę. Przebieg tej ostatniej operacyi nie zawsze jest równie gładkim. Wolna anhydro zasada wydziela się czasami w postaci oleju bardzo trudno krystalicznie krzepnącego. Rozporządzamy znaczniejszą ilością chlorowodanu to z zagęszczonego wodnego rozczynu wydzielimy zazwyczaj amoniak wolną zasadą jako masę białą, która po przemyciu wodą i osuszeniu, topnieje w 120—130°C, a który to punkt topliwości po kilkakrotnem krystalizowaniu z wyskoku bardzo szybko się wznosi. Jeśli natomiast mamy tylko małe ilości chlorowodanu, to zdaje mi się, że korzystniej jest osuszyć go zupełnie, zarobić absolutnym wyskokiem i możliwie najbardziej zgęszczonym lub stałym wodnikiem sodowym lub potasowym i ogrzać do wrzenia. Wolna zasada przechodzi wówczas do wyskokowego rozczynu, z którego po oddzieleniu od soli nieorganicznych krystalizuje się w dobrze wykształconych twardych kryształkach lub igłach. Czasami pozostaje ona w stanie oleistym lata całe; posiadam zlewkę na której ścianach przed trzema laty wydzielił się m-brom-izoetenyldiamidotoluol w formie oleju, a który po dzień dzisiejszy nie skrystalizował się. Że jednak jestto ciało identyczne z związkiem krystalicznym, dowodzi tego okoliczność, że chlorowodan otrzymany z takiego oleistego m-brom-izoetenyldiamidotoluolu okazał się zupełnie identycznym z chlorowodanem związku krystalicznego. [1])

m-Brom-izoetenyldiamidotoluol krystalizowany z wyskoku do stałego punktu topliwości dał przy rozbiorach następujące liczby:

1) 0.2604 gr. istoty dały 0.4612 gramów bezwodnika węglowego 0.0921 gr. wody.

2) 0.1219 gr. tej samej istoty dały 12.9 cm. sześc. azotu przy 22°C i 737 mm. ciśnienia barometrycznego.

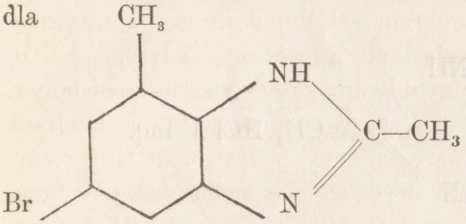
---

[1]) Rozbiory tych obu chlorowodanów podane są na str. 244.

3) 0.1468 gr. tej samej istoty dały 14.8 cm. sześć. azotu przy 16°C i 743 mm. ciśnienia barometrycznego.

Oblicza się

dla



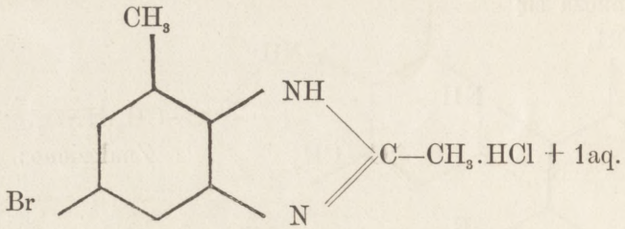
Znaleziono:

			I.	II.	III.
C_9 . . .	108 . . .	48.00%	48.30%	—	—
H_9 . . .	9 . . .	4.00 „	3.93 „	—	—
N_2 . . .	28 . . .	12.44 „	—	11.48%	11.52%
Br . . .	80 . . .	35.55 „	—	—	—
	225	99.99			

Związek ten topnieje z równoczesnym rozkładem w 244—246°C. krystalizuje się w bardzo dobrze wykształconych twardych bezbarwnych tabliczkach, które zdaje się należą do układu różnoosiowego. Czasami przy szybkiem krystalizowaniu się, wydziela się w igłach. Raz otrzymany w stanie krystalicznym jest już we wszystkich zwykle używanych organicznych rozczynnikach bardzo trudno rozpuszczalny. Tak np. w benzolu i toluolu prawie zupełnie nierozpuszczalny, bardzo trudno rozpuszczalny w acetonie, chloroformie i wyskoku, nieco łatwiej w wyskoku amylowym. We wodzie bardzo trudno rozpuszczalny.

Ciało to jest jak wszystkie anhydrozwiązki silną jednobudową zasadą. Niektóre jego sole rozbierałem. Okazują one, a szczególniej chlorowodan, wobec wody to samo zachowanie się, jak wolna zasada wobec rozmaitych organicznych rozczynników, tj. w stanie krystalicznym raz otrzymane stają się one po kilku krystalizacyjach znacznie trudniej we wodzie rozpuszczalnemi, pomimo że stopień czystości tych ciał pozostaje na pozór przynajmniej niezmiennym.

Chlorowodan m-brom-izoetenyldiamidotoluolu.



Chlorowodan ten krystalizuje się z wyskoku w blado żółtych łuskach, z wody w białych igłach. Zawiera jednę drobinę wody krystalizacyjnej, którą jednak do dni kilkunastu już w zwykłej temperaturze w eksykatorze nad kwasem siarkowym utraca.

I) 0.3584 gr. istoty osuszonej na powietrzu straciły w 110°C 0.0236 gr. wody.

II) 0.2055 gr. istoty osuszonej na powietrzu straciły w 110°C. 0.0122 gr. wody.

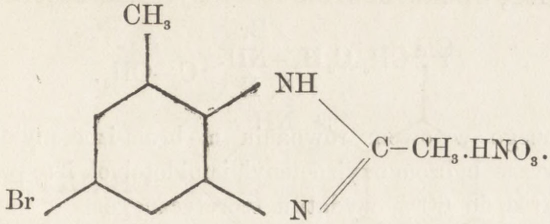
III) 0.1932 gr. istoty osuszonej w 110°C. dały 0.2944 gr. bezwodnika węglowego i 0.0655 gr. wody.

IV) 0.3797 gr. istoty osuszonej w eksykatorze do stałego ciężaru dały z azotanem srebra 0.2057 gr. chlorku srebrowego, co odpowiada 0.050887 gr. chloru.

Oblicza			Znaleziono:			
się dla $C_9H_9N_2Br.HCl + 1\,aq.$			I.	II.	III.	IV.
1 aq. . . .	18 . . .	6.44%	6.58%	5.93%	—	—
C_9	108 . . .	41.30 „	—	—	41.55%	—
H_{10}	10 . . .	3.83 „	—	—	3.76	—
N_2	28 . . .	10.71 „	—	—	—	—
Br	80 . . .	30·60 „	—	—	—	—
Cl	35.5 . . .	13.53 „	—	—	—	13.40%

W rozbiorach I, II i III-im użyto soli otrzymanej z krystalicznego m-brom-izoetenyldiamidotoluolu, — do IV-go roztworu służył związek otrzymany z zasady, która nawet po upływie kilku tygodni ze stanu oleistego w krystaliczny nie przeszła.

Azotan m-brom-izoetenyldiamidotoluolu.

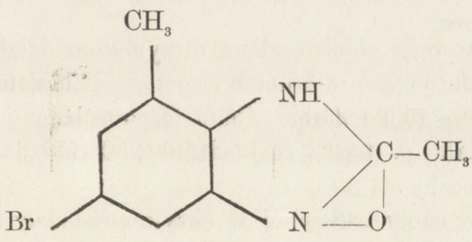


Otrzymano go przez rozpuszczenie oleistego m-brom-izoetenyldiamidotoluolu w rozwodnionym kwasie azotowym i krystalizowanie z wody w której, szczególniej na zimno, jest trudno rozpuszczalny. Krystalizuje się w cienkich białych igiełkach. Topnieje z rozkładem w temperaturze 217—219°C.

I) 0.1546 gr. soli osuszonej w eksykatorze dały 19.6 cm. sześc. azotu przy temperaturze 12°C a ciśnieniu barometrycznem 725 mm.

Oblicza	Znaleziono:
się dla: $C_9 H_9 N_2 Br. H NO_3$	I.
Azotu . . . 14.58%	14.39%

m-Brom-oxyizoetenyldiamidotoluol.



Chlorowodan m-Brom-oxyizoetenyldiamidotoluolu wydziela się zwykle z wytworu działania cyny i kwasu solnego na m-nitro-m-brom-o-acetoluid w postaci długich, jedwabistych, we wodzie trudno rozpuszczalnych igieł. Wydziela się w stanie czystym z płynów zawierających jeszcze cynę, gdyż z chlorkami cynowym i cynawym nie tworzy soli podwójnych. Ztąd też wydzielenie tego ciała z wytworu działania obejść się może bez uprzedniego strącania cyny siarkowodem.

Zauważyłem, że stosunkowo najkorzystniejszym jest wydatek tego ciała, gdy m-nitro-m-brom-o-acettoluid redukować będziemy w przybliżeniu taką ilością cyny i kwasu solnego jaka się oblicza podług równania:

$$2\,CH_3.C_6H_2\begin{cases}-Br\\-NH.COCH_3\\-NO_2\end{cases} + 3\,Sn + 12\,HCl = 3\,SnCl_4 + 6\,H_2O +$$

$$+ 2\,CH_3.C_6H_2\begin{cases}-Br\\-NH\\-N\end{cases}\!\!>C-CH_3.$$

Obok wyrażonego w owem równaniu m-brom-izoetenyldiamidotoluolu powstaje wówczas m-brom-oxyizoetenyldiamidotoluol i to w ilości dochodzącej częstokroć do 60% wydatku teoretycznego.

Tak np. przy jednem z doświadczeń użyłem na 78 gr. m-nitro-brom-o-acettoluidu 57 gr. cyny (zamiast teoretycznie obliczonych 50.6 gr.) i 195 gr. kwasu solnego c. g. 1.19 (zam. teor. obl. 156 gr.). Redukcyja przebiega spokojnie, ażeby ją doprowadzić do końca ogrzewano kolbkę przez pewien przeciąg czasu na siatce. W płynie wydzielił się zbity żółtawy osad chlorowodanu, nawet we wrzącej wodzie bardzo trudno rozpuszczalnego. Odsączono go i przemyto wodą, poczem rozłożono go siarczkiem amonowym.

Do zamiany chlorowodanu na wolną zasadę użyto w tym przypadku siarczku amonowego z tego powodu, że za jego pomocą możliwem też było usunięcie śladów połączeń cyny, które w surowym chlorowodanie znajdować się jeszcze mogły. Zresztą, gdy mamy do czynienia z zupełnie oczyszczonym (np. przez krystalizacyję) chlorowodanem m-brom-oxyizoetenyldiamidotoluolu to do rozłożenia go wystarcza traktowanie amoniakiem.

Z 59 gr. surowego chlorowodanu otrzymałem działaniem siarczku amonu 40.5 gr. surowego m-brom-oxyizoetenyldiamidotoluolu topniejącego w temperaturze około 240°C. Ciało to po osuszeniu krystalizowane z wyskoku posiadało p. top. i rozkładu w 250°C. i dało przy rozbiorach następujące liczby:

I) 0.2530 gr. istoty osuszonej w eksykatorze dały 0.4195 gr. bezwodnika węglowego i 0.0869 gr. wody.

II) 0.2455 gr. tej samej istoty osuszonej w eksykatorze dały 0.4043 gr. bezwodnika węglowego i 0.0820 gr. wody.

III) 0.1484 gr. tej samej istoty dały 15.8 sześc. cm. azotu przy 11.5°C. i 732 mm. ciśnienia barometrycznego.

IV) 0.2398 gr. tej samej istoty żarzone z tlenkiem wapniowym dały 0.1867 gr. bromku srebrowego, co odpowiada 0.079440 gr. bromu.

V) 0.2743 gr. istoty innej frakcyi, osuszonej w eksykatorze dały 0.4524 gr. bezwodnika węglowego i 0.0975 gr. wody.

VI) 0.1365 gr. istoty (tej samej co przy rozbiorze V) dały 14.1 cm. sześc. azotu przy 10°C. i 740 mm. ciśnienia barometrycznego.

Obliczа

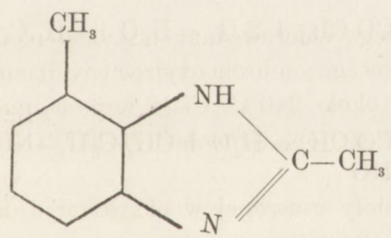
się dla $CH_3.C_6H_2\begin{matrix}-NH-\overset{\diagup Br}{C}-CH_3\\ \diagdown N\ \diagup\!\!\!-O\ \ \end{matrix}$ Znaleziono:

		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_9 — 108	44.81%	45·22%	44.91%	—	—	44.98%	—
H_9 — 9	3.73 „	3.82 „	3.71 „	—	—	3.95 „	—
N_2 — 28	11.62 „	—	—	12.19%	—	—	12.04%
O — 16	6.64 „	—	—	—	—	—	—
Br — 80	33.20 „	—	—	—	—	33.13%	—
241	100.00						

m-Brom-Oxyizoetenyldiamidotoluol jest we wszystkich organicznych rozczynnikach zupełnie nierozpuszczalny lub bardzo trudno. Stosunkowo jeszcze najłatwiej, ale zawsze jeszcze trudno rozpuszczalnym jest ten związek we wrzącym wyskoku. Aceton, chloroform, benzol, w temperaturze wrzenia rozpuszczają tylko bardzo małe ilości tej istoty. We wodzie zupełnie nie rozpuszczalny.

W rurce włosowatej topnieje z rozkładem w 250°C, lecz już około 246° zaczyna brunatnieć.

Destylowany z pyłkiem cynkowym daje nową zasadę, która prawdopodobnie będzie izoetenyldiamidotoluolem:



powstałym z oxyanhydrozasady wskutek utraty bromu i tlenu. Zasady tej jednak dotąd jeszcze nie rozbierałem, ani jej w stanie krystalicznym nie wydzieliłem. Oleisty destylat rozpuszczałem tylko w wyskoku, filtrowałem i zadawałem kwasem azotowym, przyczem otrzymywałem azotan krystalizujący się w białych igłach o p. topl. i rozkładu 227°C. Ten punkt topliwości i rozkładu zgadzałby się w przybliżeniu z punktem topliwości i rozkładu azotanu zasady otrzymanej przy redukcyi m-bromizoetenyldiamidotoluolu metalicznym sodem w rozczynie wyskoku amylowego; leżał on przy 229°C. Dokładne porównanie tych ciał pozostawiam na czas późniejszy, zaznaczając jedynie na razie, że w zachowa-

niu się tem m-brom-oxyizoetenyldiamidotoluolu występuje jego zupełna analogija z innemi oxyanhydrozwiązkami.

Tworzenie się m-brom-oxyetenyldiamitoluolu przy redukcyi m-nitro-m brom-o-acettoluidu cyną i kwasem solnym wyraża równanie:

$$CH_3.C_6H_2\begin{array}{l}\diagup Br\\ -NH\cdot CO.CH_3\\ \diagdown NO_2\end{array} + Sn + 4\,HCl = Sn\,Cl_4 + 2\,H_2O +$$

$$+\ CH_3.C_6H_2\begin{array}{l}\diagup Br\\ -NH-C-CH_3\\ \diagdown\ \ N\ \diagup\!\!\!-O\end{array}$$

Równanie to przedstawia tylko ostateczny rezultat działania. Jakiego rodzaju jest mechanizm reakcyi trudno orzec w braku jakichkolwiek pod tym względem wskazówek.

Gdybyśmy przyjęli to samo tłumaczenie przebiegu reakcyi jak przy oxymetyletenyldiamidotoluolu budowy:

$$(1)\quad CH_3.C_6H_3<\begin{array}{l}(3)\ N<\overset{O}{|}\\ (4)\ N<\underset{CH_3}{C}-CH_3\end{array}$$

to wyrazem tego poglądu byłyby następujące równania:

$$I.\ CH_3.C_6H_2\begin{array}{l}\diagup Br\\ -NH.CO.CH_3\\ \diagdown NO_2\end{array} + 2\,H_2 = H_2O + CH_3.C_6H_3\begin{array}{l}\diagup Br\\ -NH.CO.CH_3\\ \diagdown NH.OH\end{array}$$

$$II.\ CH_3.C_6H_2\begin{array}{l}\diagup Br\\ -NH.CO.CH_3\\ \diagdown NH.HO\end{array} = H_2O + CH_3.C_6H_3\begin{array}{l}\diagup Br\\ -NH-C-CH_3\\ \diagdown\ \ N\diagup\!\!\!-O\end{array}$$

Sole m-brom-oxyizoetenyldiamidotoluolu.

W celu dokładniejszego scharakteryzowania wolnej zasady jakoteż potwierdzenia wyników analitycznych rozbiorami soli poddałem bliższemu badaniu chlorowodan, siarkan i azotan. Wszystkie te trzy sole otrzymałem jedną i tą samą drogą, mianowicie wolną zasadę zawieszałem we wodzie, dodawałem w małym nadmiarze odpowiedniego kwasu, zagotowywałem płyn do wrzenia i filtrowałem. Przy stygnięciu rozczynu wydzielały się krystaliczne odpowiednie sole.

Chlorowodan m-brom-oxyizoetenyldiamidotoluolu.

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad /Br \\ CH_3.C_6H_2-NH-C-CH_3.\ HCl + 2aq. \\ \quad\quad\quad\quad \diagdown \ \ N \diagup\!\!-O \end{array}$$

Krystalizuje się w wąskich a długich, na końcach skośnie ściętych przejrzystych spisach barwy śnieżno-białej. Wydobyte z płynu tracą na przejrzystości. Topnieje z rozkładem w temperaturze około 255°C.

I. 0.3211 gr. istoty osuszonej w powietrzu straciły w 100°C. 0.0367 gr. wody.

II. 0.2844 gr. istoty osuszonej w 100°C. dały 0.1422 gr. chlorku srebra, co odpowiada 0.0351784 gr. chloru.

	Oblicza się	Znaleziono:	
	$C_9H_9BrN_2O.\ HCl + 2aq$	I.	II.
Wody	11.49%	11.43%	—
chloru (dla soli bezwod.)	12.79%	—	12.37%

Siarkan m-brom-oxyizoetenyldiamidotoluolu.

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad /Br \\ CH_3.C_6H_2-NH-C-CH_3.\ H_2SO_4 + \frac{1}{2}\ aq. \\ \quad\quad\quad\quad \diagdown \ \ N \diagup\!\!-O \end{array}$$

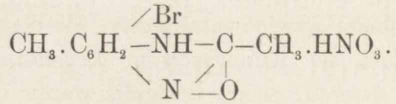
Krystalizuje się w podobnych do mchu rozgałęzionych krzaczkach. Topnieje z rozkładem w temperaturze około 245°C.

I) 0.3671 gr. istoty osuszonej na powietrzu straciły w 110°C. 0.0080 gr. wody.

II) 0.3591 gr. istoty osuszonej w 110°C. dały 0.1412 gr. siarkanu barowego.

	Oblicza się dla	Znaleziono:	
	$C_9H_9BrN_2O.H_2SO_4 + \frac{1}{2}$ aq.	I.	II.
Wody	2.66%	2.18%	—
H_2SO_4 (w soli bezwodnej)	28.91 „	—	28.17%

Azotan m-brom-oxyizoetenyldiamidotoluolu.

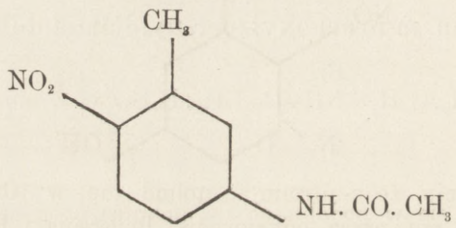


Krystalizuje się w grubych igłach, które z chlorowodanem dzielą właściwość, że wydobyte z płynu tracą na bibule swą przejrzystość i połysk i przyjmują barwę matowo białą z żółtym odcieniem. W rurce włoskowatej rozkłada się w temperaturze około 138°C. Natomiast nieco znaczniejsze ilości na otwartem szkiełku w suszarce już w 90—100° ulegają zupełnemu, dość gwałtownemu rozkładowi.

0.1724 gr. istoty osuszonej na powietrzu dały 20.5 cm. sześc. azotu przy 12°C. i 731 mm. ciśnienia barometrycznego.

Oblicza się dla $C_9H_9BrN_2O.HNO_3$		Znaleziono:
Azotu . .	13.81%	13.61%.

o-Nitro-m-acettoluid.



m-Toluidinę potrzebną do niniejszych doświadczeń przygotowałem sobie z m-nitro-p-toluidiny podług przepisów Buchki i jego współpracownika Schachtebecka, [1]) tj. czystą m.nitro-p-toluidinę zamieniałem w roczczynie wyskokowym działaniem kwasu siarkowego i azotynu sodowego na m-nitrotoluol, a ten redukowałem następnie cyną i kwasem solnym na m-toluidinę.

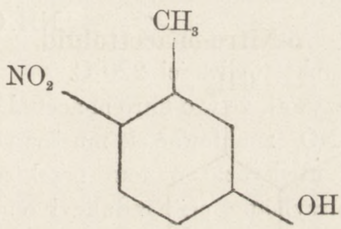
m-Toluidina przechodzi przy gotowaniu z lodowym kwasem octowym w acetylozwiązek; przyczem wydatek jest teoretyczny. O wiele gorszym jest natomiast rezultat nitrowania m-acettoluidu kwasem azoto-

---

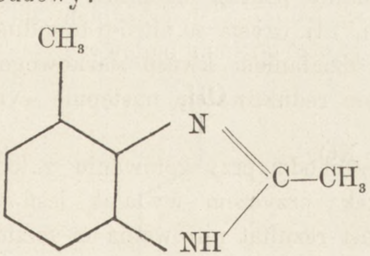
[1]) K. Buchka: Ueber die Darstellung von Metanitrotoluol: Ber. d. d. chem. Ges. XXII, 829. K. Buchka und Fr. Schachtebeck. Ueber die Reductionsproducte des Metanitrotoluols. Tamże, XXII, 834.

wym o c. gat. 1.45 w temperaturze nie przechodzącaj + 5°C. Z 40 gr. m-acettoluidu nie otrzymałem np. jak tylko 25 gr. surowego produktu który przy wlaniu wytworu działania na lód wydzielił się w pierwszej chwili w postaci zielonej żywicowatej masy. W ciągu 24 godzin stwardniała ona i topniała po jednorazowem krystalizowaniu z wyskoku w 80—110°C. Po czterokrotnem krystalizowaniu otrzymałem wreszcie z owych 25 gr. sześć gramów istoty zabarwienia szaro-żółtego topliwość 102°C. Istota ta była o-nitro-m-acettoluidem.

Z ługów pokrystalicznych pierwszej krystalizacyi tej istoty otrzymałem po oddestylowaniu wyskoku krystalizacyję mieszaną, złożoną z długich cienkich żółtych igieł i czerwonawo żółtych, grubych kryształków. Obydwa te związki rozdzielić można, traktując je na zimno benzolem. Rozpuszczają się w nim żółte igły, większe zaś zbite kryształki pozostają na sączku i po przekrystalizowaniu z wyskoku topnieją w 102°C. Są tedy o-nitro-m-acettoluidem. Związek rozpuszczalny w benzolu krystalizuje się zeń dopiero po zupełnem wyparowaniu rozczynnika; osuszony na porcelanie porowatej topnieje w 56°C. i jest najprawdopodobniej identycznym z o-nitro-m-kresolem opisanym przez Staedela, [1]) budowy



W mniemaniu, że o-nitro-m-acettoluid top. w 102°C. posiada budowę przypisaną mu przez odkrywców, Beilsteina i Kuhlberga, [2]) poddałem go działaniu cyny i kwasu solnego w nadziei, że otrzymam przytem anhydrozasadę budowy:



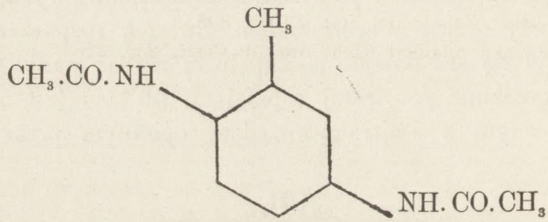
---

[1]) Staedel: Ann. d. Chem. 217, 51.

[2]) Beilstein und Kuhlberg: Ann. d. Chem. d. Pharm. 158, 348.

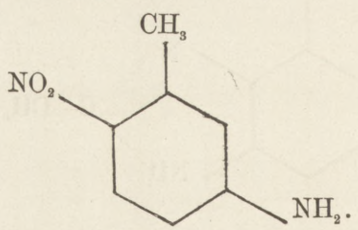
jednakowoż już przedwstępna próba okazała, że powstaje przytem ciało w stanie wolnym na powietrzu łatwo się utleniające, a zatem widocznie jakiś dwuamin.

Z wytworu redukcyi po wydzieleniu cyny siarkowodem i podparowaniu chlorowodanu do gęstości syropu, wydziela wodnik sodowy oleistą zasadę, na powietrzu dość szybko brunatniejącą. Wykłócona eterem i chlorkiem wapniowym osuszona, pozostaje po oddestylowaniu eteru jako olej okazujący mało skłonności do skrystalizowania się. Gotowałem go tedy przy podniesionym chłodniku dwie godziny z wrzącym bezwodnikiem kwasu octowego. Wytwór działania wlany do wody wydziela się w postaci białych grudek, które oczyszczone przez krystalizowanie z wyskoku, topniały w 216°C. Nowy ten związek był identycznym z diacet-p-toluylendiaminem opisanym przez Nietzkiego. [1])



dla którego podano punkt topliwości 220°C.

Wynik ten wskazywał, że w o-nitro-m-acettoluidzie Beilsteina i Kuhlberga grupa nitrowa NO_2 znajdować się musi w położeniu para do grupy amidowej. Ażeby się utwierdzić w tem przekonaniu przeprowadziłem chlorowodan zasady otrzymanej przy redukcyi o-nitro-m-acettoluidu w toluchinon, przyczem postępowałem ściśle podług przepisów R. Nietzkiego. [2]) W strumieniu pary wodnej destylowany toluchinon topniał w 67°C. i posiadał zresztą wszystkie własności dla związku tego podane; nieulegało już tedy żadnej wątpliwości, że o-nitro-p-toluidina Beilsteina i Kuhlberga topniejąca, jak to w jednej z poprzednich moich prac wykazałem w 137—138°C, jest parazwiązkiem budowy



[1]) R. Nietzki: Ber. d. d. chem. Ges. X. 1157 i XII. 2237.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. X. 833—834.

Rezultat ten potwierdzają także prace Filetiego i Crosy, [1]) Staedela i Kolbego. [2]) Dwaj pierwsi otrzymali przy redukcyi o-nitro-m-toluidiny paratoluylendiamin. Ostatni otrzymali o-nitro-m-toluidynę działaniem amoniaku na eter etylowy nielotnego nitro-m-kresolu. Amido-m-kresol, powstający przy redukcyi tego nitrokresolu, daje z rozczynem chlorkalku metylchinonchlorimid

$$CH_3 . C_6H_3 < \begin{array}{l} O \\ | \\ N{-}Cl \end{array} \quad \text{lub} \quad CH_3 . C_6H_3 \begin{array}{l} = O \\ = N{-}Cl \end{array}$$

co dowodzi, że grupa OH znajduje się w położeniu para do grupy NH_2 a tem samem i w nitrotoluidinie otrzymanej z tego nitrokresolu grupa NO_2 zajmować musi położenie para do grupy NH_2.

---

[1]) Fileti i Crosa: Gazz. chim. ital. XVIII, 306.

[2]) W. Staedel und Adalbert Kolb: Ann. d. Chem. 259, 216.